

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3154105号  
(P3154105)

(45) 発行日 平成13年4月9日 (2001. 4. 9)

(24) 登録日 平成13年2月2日 (2001. 2. 2)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I
F 0 2 M 25/00		F 0 2 M 25/00 Z
B 0 1 D 53/50		F 0 1 N 3/02 3 0 1 H
53/81		3/08 Z A B A
F 0 1 N 3/02	3 0 1	3/28 3 0 1 C
3/08	Z A B	B 0 1 D 53/34 1 2 4 Z

請求項の数 8 (全 3 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平11-150375	(73) 特許権者	599034309 ダイムラー・クライスラー・アクチエンゲ ゼルシャフト DaimlerChrysler AG ドイツ連邦共和国シュトゥットガルト・ エツプレシユトラークセ225
(22) 出願日	平成11年4月21日 (1999. 4. 21)	(72) 発明者	ホルゲル・フライシエル ドイツ連邦共和国パート・リーベンツエ ル・ヴァイル・デル・シュタット・シ ユトラークセ23
(65) 公開番号	特開2000-27712 (P2000-27712A)	(72) 発明者	エーベルハルト・ヒルシュ ドイツ連邦共和国マウルブロン・クニツ トリングル・シュタイゲ14
(43) 公開日	平成12年1月25日 (2000. 1. 25)	(74) 代理人	100062317 弁理士 中平 治
審査請求日	平成11年4月21日 (1999. 4. 21)	審査官	佐藤 正浩
(31) 優先権主張番号	1 9 8 1 8 5 3 6 . 7		
(32) 優先日	平成10年4月24日 (1998. 4. 24)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (D E)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排気ガス中のSO<sub>2</sub>又はSO<sub>3</sub>を中和する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 燃料で作動せしめられる自動車のNO<sub>x</sub>貯蔵触媒を備えた内燃機関の排気ガス中のSO<sub>2</sub>又はSO<sub>3</sub>を中和する方法であって、排気ガス中に固体の形で存在しかつ燃料の燃焼の際安定な硫酸塩を形成しかつ燃料中で溶解可能な1つ又は複数の金属化合物を含む少なくとも1つの添加剤を燃料に添加するものにおいて、無機化合物及び有機金属化合物から成る群から成る1つ又は複数のバリウム化合物を含む添加剤を使用し、酸化性雰囲気中で燃料の燃焼を行うことを特徴とする、排気ガス中のSO<sub>2</sub>又はSO<sub>3</sub>を中和する方法。

【請求項2】 バリウム化合物が無機又は有機酸の塩であることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 バリウム化合物として無機又は有機金属錯化物を使用することを特徴とする、請求項1又は2に

記載の方法。

【請求項4】 生じる硫酸塩を粒子フィルタ中で捕捉することを特徴とする、請求項1～3の1つに記載の方法。

【請求項5】 粒子フィルタをフィルタカートリッジの形で使用することを特徴とする、請求項4に記載の方法。

【請求項6】 粒子フィルタを自動車の排気系に設けることを特徴とする、請求項4又は5に記載の方法。

【請求項7】 粒子フィルタを最終消音器に設けることを特徴とする、請求項6に記載の方法。

【請求項8】 乗用車及び商用車両のガソリン機関及びディーゼル機関におけるSO<sub>2</sub>及びSO<sub>3</sub>の中和に使用することを特徴とする、請求項1～7の1つに記載の方法。

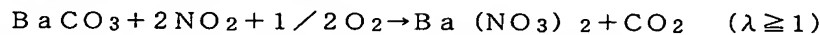
## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、排気ガス中に固体の形で存在しかつ燃料の燃焼の際安定な硫酸塩を形成しかつ燃料中で溶解可能な1つ又は複数の金属化合物を含む少なくとも1つの添加剤を燃料に添加する、燃料で作動せしめられる自動車のNO<sub>x</sub>貯蔵触媒を備えた内燃機関の排気ガス中のSO<sub>2</sub>又はSO<sub>3</sub>を中和する方法に関する。

【0002】内燃機関の排気ガスは、常にSO<sub>2</sub>又はSO<sub>3</sub>の形で硫黄を含んでいる。それにより望ましくない硫酸の排気ガスが形成される可能性がある。更にこれらの硫黄化合物は、ガソリン機関及びディーゼル機関の触媒による排気ガス浄化の際有害に作用する。従って排気ガスからのこれらの硫黄化合物の除去が望ましい。

【0003】内燃機関特に希薄混合気機関及びガソリン機関における窒素酸化物の除去のため可能な代案とみなされていわゆるNO<sub>x</sub>貯蔵触媒に関連して、特別な問題が生じる。即ちNO<sub>x</sub>貯蔵触媒は、大体において酸化ア



2. 硫黄は三酸化硫黄として炭酸バリウムと反応して硫



それにより窒素酸化物の吸収ポテンシャルは失われ、触媒が作用を失う。

【0005】しかし三酸化硫黄が排気ガス中に存在すると、非常に安定な硫酸バリウムになる反応が有利に進行する。硫黄の燃焼の際燃料及び油からまず二酸化硫黄のみが生じるが、ここで必要な空気/燃料比 ( $\lambda \geq 1$ ) では、二酸化硫黄が酸化されて三酸化硫黄になり、この反応は内燃機関の温度上昇と共に抑制される。しかし乗用車のガソリン機関及び乗用車及び商用車両のディーゼル機関における観察から、硫酸塩の形成は實際上抑制されないことがわかった。これは、比較的高い温度でも三酸化硫黄が充分形成されることの兆候である。硫黄の主要な量は燃料に由来するので (品質に応じて5~700 ppm)、NO<sub>x</sub>貯蔵触媒の寿命はそれにより限定される。

【0006】

【従来の技術】火力発電所及びごみ燃焼設備における燃焼の際、炭酸アルカリ及び炭酸アルカリ土類、酸化アルカリ土類のような硫黄結合物質を供給することは公知である (ドイツ連邦共和国の特許第3306795号明細書、特許出願公開第3234315号明細書、特許第3840212号明細書)。更に二酸化硫黄及び三酸化硫黄の放出を減少するため、このような燃焼の際有機酸の金属塩を供給することも公知である (特開昭50-117805号及び特開昭54-81536号公報)。しかしこれらの手段は内燃機関に転用されない。

【0007】

【発明の解決しようとする課題】本発明の課題は、内燃

ルミニウムに混合されるバリウム化合物又はストロンチウム化合物から成っている。しかしこの触媒及び使用されるNO<sub>x</sub>用貯蔵材料の動作態様から、排気ガス中の硫黄に伴う問題が認められる。これは次の考察からわかる。

【0004】λ値は、周知のように内燃機関の燃焼空間へ導入される空気又は酸素の量と完全燃焼のため理論的に必要な空気又は酸素の量との比の尺度である。内燃機関では、λ値は全酸素量とシリンダ内で空気-燃料混合気の完全燃焼に必要な酸素量との比を示す。三元触媒により排気ガスを浄化される内燃機関は、最適な排気ガス浄化を可能にするため、1のλ値で、またNO<sub>x</sub>貯蔵触媒はを使用する場合1より大きいλ又は1に等しいλ値で作動せしめられねばならない。しかし大きい空気/燃料比即ち酸化性雰囲気 ( $\lambda \geq 1$ ) では、NO<sub>x</sub>貯蔵触媒中で2つの反応が互いに競合する。

1. 窒素酸化物NO<sub>x</sub>は所望の吸収反応で炭酸バリウムと反応して硝酸バリウムになる。

機関の排気ガスの確実な脱硫を可能にする、最初にあげた種類の方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】この課題を解決するため本発明によれば、無機化合物及び有機金属化合物から成る群から成る1つ又は複数のバリウム化合物を含む添加剤を使用し、酸化性雰囲気中で燃料の燃焼を行う。

【0009】本発明によれば、二酸化硫黄及び三酸化硫黄は燃焼の際生じる安定な硫酸塩の形で結合され、これらの硫酸塩は固体粒子の形で排気ガスと共に内燃機関から排出される。その際金属硫酸塩粒子は、排気系例えば消音器に沈積するか又は排気管から吹出される。こうして排気ガスの確実な脱硫が行われる。それにより特にNO<sub>x</sub>貯蔵触媒が作用を失うのを防止される。

【0010】燃料中で溶解可能な金属化合物は、なるべく無機又は有機金属化合物例えば無機又は有機酸の塩及び無機又は有機金属酸化合物である。

【0011】安定な硫酸塩が形成される条件は、特にMg, Ca, Sr, Mo, Cd, Pbのような二価金属、及びV, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu及びZnのような二価遷移金属の化合物によって満たされる。これらの金属化合物は燃料の燃焼の際一般に熱分解され、その際金属酸化物が形成され、これらの金属酸化物が再びSO<sub>2</sub>又はSO<sub>3</sub>と反応して、安定な硫酸塩になる。

【0012】本発明による方法の発展では、生じる硫酸塩が粒子フィルタ中で捕捉される。これには特に容易に変換可能なフィルタカートリッジの形の粒子フィルタが適している。粒子フィルタ又はフィルタカートリッジは

排気系例えば自動車では最終消音器にもうけられ、そこでは粒子フィルタに容易に到達可能であり、従って容易に組込み又は交換可能である。

【0013】本発明による添加剤は、乗用車及び商用車両のガソリン機関又はディーゼル機関に使用するのに特によく適している。

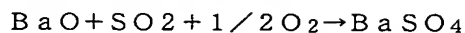
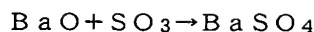
【0014】本発明の実施例を以下に説明する。

【0015】

【実施例】好ましい添加剤はバリウムの塩又は錯化合物である。バリウムはほぼ定量的に反応して硫酸バリウムになり、存在する硫黄が硫酸バリウム粒子の形で沈殿するようにする。

【0016】酸化性雰囲気 ( $\lambda \geq 1$ ) では、燃料中に溶解可能なバリウム化合物から酸化バリウムが形成される。同時に燃料に含まれる硫黄が酸化されて、二酸化硫黄又は三酸化硫黄になる。燃焼中に酸化バリウムが二酸化硫黄又は三酸化硫黄と反応して、安定な硫酸バリウム

となる。



【0017】硫酸バリウムは粒子の形で内燃機関から吹出されて、排気ガスへ達する。硫酸バリウムは排気装置内で沈積するか、吹出される。排気系例えば自動車の最終消音器へ粒子フィルタが設けられていると、硫酸バリウムを適切に捕捉することもできる。

【0018】上述した反応は、安定な硫酸塩を形成するすべての2価金属に通用する。燃料例えばガソリン燃料又はディーゼル燃料に溶解可能なすべての金属は、なるべく無機又は有機金属錯化合物の形で、特に有機金属錯塩の形で、二酸化硫黄又は三酸化硫黄の中和に適している。これは例えばBa, Mg, Ca, Sr, Mo, Cd, Pb, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu及びZnに、無機又は有機酸の塩の形で当てはまる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I
F 0 1 N 3/28	3 0 1	

(72) 発明者 カルルーハイツ・テーマン  
ドイツ連邦共和国コルプ・アイヒエンド  
ルフヴェーク 1

(56) 参考文献 特開 平2-9935 (JP, A)  
実開 昭61-204955 (JP, U)

(58) 調査した分野 (Int. Cl. 7, DB名)

F02M	25/00	
B01D	53/50	
B01D	53/81	
F01N	3/02	301
F01N	3/08	ZAB
F01N	3/28	301

## NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

\*\*\* shows the word which can not be translated.

In the drawings, any words are not translated.

---

 AIMS
 

---

## 1) [Claim(s)]

aim 1] It is the method of neutralizing SO<sub>2</sub> or SO<sub>3</sub> in the exhaust gas of the internal combustion engine equipped with the NO<sub>x</sub> storage catalyst of the automobile made to operate with fuel. In what adds to fuel at least one additive which exists in a solid form in exhaust gas, and contains one or more metallic compounds which can form a stable fate in the case of combustion of fuel, and can dissolve in fuel. How to neutralize SO<sub>2</sub> or SO<sub>3</sub> in exhaust gas which is the additive containing one or more barium compounds which consist of the group which consists of an inorganic compound and an organometallic compound, and is characterized by burning fuel in an oxidizing atmosphere.

aim 2] The method according to claim 1 characterized by a barium compound being the salt of inorganic or an organic acid.

aim 3] The method according to claim 1 or 2 characterized by using inorganic or an organic-metal complexing object a barium compound.

aim 4] The method of one publication of a claim 1-3 characterized by catching the sulfate to produce in a particle filter.

aim 5] The method according to claim 4 characterized by using a particle filter in the form of a filter cartridge.

aim 6] The method according to claim 4 or 5 characterized by preparing a particle filter in the exhaust air system of automobile.

aim 7] The method according to claim 6 characterized by preparing a particle filter in the last silencer.

aim 8] The method of one publication of a claim 1-7 characterized by using it for the neutralization of SO<sub>2</sub> and SO<sub>3</sub> in the gasoline engine and Diesel engine of a passenger car and commercial vehicles.

---

 Translation done.]

## NOTICES \*

an Patent Office is not responsible for any  
 ages caused by the use of this translation.

his document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.  
 \*\*\* shows the word which can not be translated.  
 1 the drawings, any words are not translated.

## TAILED DESCRIPTION

## etailed Description of the Invention]

01]  
 ie technical field to which invention belongs] this invention relates to the method of neutralizing SO<sub>2</sub> or SO<sub>3</sub> in the  
 aust gas of the internal combustion engine equipped with the NO<sub>x</sub> storage catalyst of the automobile made to  
 rate with fuel which adds to fuel at least one additive which exists in a solid form in exhaust gas, and contains one or  
 re metallic compounds which can form a stable sulfate in the case of combustion of fuel, and can dissolve in fuel.  
 02] The exhaust gas of an internal combustion engine always contains sulfur in the form of SO<sub>2</sub> or SO<sub>3</sub>. Thereby,  
 exhaust gas of the sulfuric acid which is not desirable may be formed. Furthermore, these sulfur compounds act  
 rimentally in the case of the exhaust air gas cleanup by the catalyst of a gasoline engine and a Diesel engine.  
 refore, removal of these sulfur oxides from exhaust gas is desirable.  
 03] It is regarded as the alternative plan in which it is possible for removal of the nitrogen oxide in an internal  
 nbustion engine especially a lean-mixture engine, and a gasoline engine, and a special problem arises in relation to  
 so-called NO<sub>x</sub> storage catalyst. that is, the NO<sub>x</sub> storage catalyst consists of the barium compound or strontium  
 npound which is generally alike, sets and is mixed by the aluminum oxide. However, from the mode of this catalyst  
 l the storage material for NO<sub>x</sub> used of operation, the problem accompanying the sulfur in exhaust gas is accepted.  
 is is understood from the next consideration.  
 04] lambda value is the scale of a ratio with the amount of required air or oxygen theoretically because of the amount  
 he air introduced as everyone knows in the combustion space of an internal combustion engine, or oxygen, and  
 ffect combustion. an internal combustion engine -- lambda value -- the inside of the total amount of oxygen, and a  
 nder -- air-fuel -- a ratio with the amount of oxygen required for the perfect combustion of a gaseous mixture is  
 own When it is lambda value of 1 and uses a NO<sub>x</sub> storage catalyst, it must be larger than 1 or must be made to operate  
 h lambda value equal to 1, in order that the internal combustion engine which has exhaust gas purified by the three  
 y component catalyst may make the optimal exhaust air gas cleanup possible. However, two reactions compete  
 tually in a NO<sub>x</sub> storage catalyst, large large air / fuel ratio, i.e., an oxidizing atmosphere, (lambda>=1).  
 Nitrogen oxide NO<sub>x</sub> reacts with a barium carbonate at a desired absorption reaction, and becomes a barium nitrate.  

$$\text{CO}_3 + 2\text{NO}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{CO}_2 \quad (\text{lambda} \geq 1)$$
  
 Sulfur reacts with a barium carbonate as a sulfur trioxide, and becomes a barium sulfate.  

$$\text{CO}_3 + \text{SO}_3 \rightarrow \text{BaSO}_4 + \text{CO}_2 \quad (\text{lambda} \geq 1)$$
  
 ereby, the absorption potential of nitrogen oxide is lost and a catalyst loses an operation.  
 05] However, if a sulfur trioxide exists in exhaust gas, the reaction which becomes a very stable barium sulfate will  
 vance advantageously. Although only a sulfur dioxide arises from fuel and an oil first in the case of sulphuric  
 nbustion, with required air/fuel ratio (lambda>=1), a sulfur dioxide oxidizes, it becomes a sulfur trioxide, and this  
 ction is suppressed with the temperature rise of an internal combustion engine here. However, the observation in the  
 esel engine of the gasoline engine of a passenger car, a passenger car, and commercial vehicles showed that formation  
 a sulfate was not suppressed in practice. This is the signs of a sulfur trioxide being enough formed also at  
 mparatively high temperature. Since main sulphuric amounts originate in fuel (it responds to quality and is 5-700  
 m), thereby, the life of a NO<sub>x</sub> storage catalyst is limited.  
 06]  
 escription of the Prior Art] It is well-known in the case of the combustion in a thermal power station and a  
 ntaminant combustion facility to supply a sulfur cementing material like carbonic acid alkali and a carbonic acid  
 alaline earth, and an oxidization alkaline earth (the patent No. 3306795 specification of the Federal Republic of  
 rmany, the patent application public presentation No. 3234315 specification, the patent No. 3840212 specification).  
 rthermore, in order to decrease discharge of a sulfur dioxide and a sulfur trioxide, it is also well-known to supply the

tal salt of an organic acid in the case of such combustion (JP,50-117805,A and JP,54-81536,A). However, these anses are not diverted to an internal combustion engine.

07]

oblem(s) to be Solved by the Invention] The technical problem of this invention is offering the method of the kind ed to the beginning which enables positive desulfurization of the exhaust gas of an internal combustion engine.

08]

eans for Solving the Problem] In order to solve this technical problem, according to this invention, the additive itaining one or more barium compounds which consist of the group which consists of an inorganic compound and an anometallic compound is used, and fuel is burned in an oxidizing atmosphere.

09] According to this invention, a sulfur dioxide and a sulfur trioxide are combined in the form of the stable sulfate duced in the case of combustion, and these sulfates are discharged from an internal combustion engine with exhaust in the form of a particle. In that case, a metal sulfate particle deposits in an exhaust air system, for example, a ncer, or blows off from an exhaust pipe. In this way, positive desulfurization of exhaust gas is performed. It is vented that a NOx storage catalyst loses an operation especially by that cause.

10] If possible, the metallic compounds which can dissolve in fuel are the salt of inorganic, an organometallic npound, for example, inorganic, or an organic acid and inorganic, or an organic-metal acid compound.

11] The conditions in which a stable sulfate is formed are especially fulfilled by the compound of a divalent metal e Mg, calcium, Sr, Mo, Cd, and Pb, and bivalent transition metals like V, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Cu, and Zn. nerally it is pyrolyzed in the case of combustion of fuel, and a metallic oxide is formed in that case, these metallic des react with SO<sub>2</sub> or SO<sub>3</sub> again, and these metallic compounds become a stable sulfate.

12] In development of the method by this invention, the sulfate to produce is caught in a particle filter. The iverterible particle filter of the form of a filter cartridge fits this easily especially. A nest or exchange is already easily an reach, therefore ] possible for a particle filter or a filter cartridge by the exhaust air system, for example, an omobile, easily for a particle filter to the last silencer an eclipse and there.

13] The additive by this invention is well suitable for using it for the gasoline engine or Diesel engine of a passenger and commercial vehicles especially.

14] The example of this invention is explained below.

15]

ample] A desirable additive is the salt or complex compound of barium. Barium reacts almost quantitatively, and it omes a barium sulfate and is made for the existing sulfur to precipitate in the form of a barium-sulfate particle.

16] In an oxidizing atmosphere ( $\lambda \geq 1$ ), a barium oxide is formed from the barium compound which can solve into fuel. The sulfur simultaneously contained in fuel oxidizes and it becomes a sulfur dioxide or a sulfur oxide. A barium oxide serves as [ be / under / combustion / reaction / it ] a sulfur dioxide or a sulfur trioxide with a ble barium sulfate.

$O + SO_3 \rightarrow BaSO_4$   $BaO + SO_2 + 1/2O_2 \rightarrow BaSO_4$  [0017] A barium sulfate blows off from an internal combustion engine the form of a particle, and is attained to exhaust gas. A barium sulfate deposits within the exhaust or blows off. If the ticle filter is prepared in the exhaust air system, for example, the last silencer of an automobile, a barium sulfate can o be caught appropriately.

18] The reaction mentioned above is accepted by all the divalent metal that forms a stable sulfate. If possible, ecially all the metals that can dissolve in fuel, for example, gasoline fuel, or a diesel fuel fit neutralization of a sulfur oxide or a sulfur trioxide in the form of an organic metallic complex by the form of inorganic or an organic-metal nplex compound. This is applied to Ba, Mg, calcium, Sr, Mo, Cd, Pb, V, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Cu, and Zn in the m of the salt of inorganic or an organic acid.

---

ranslation done.]